

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-178781

(43)Date of publication of application : 27.06.2000

(51)Int.Cl.

C25B 9/08

C25B 9/02

(21)Application number : 10-351136

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 10.12.1998

(72)Inventor : AOKI KENJI

MORIWAKI TORU

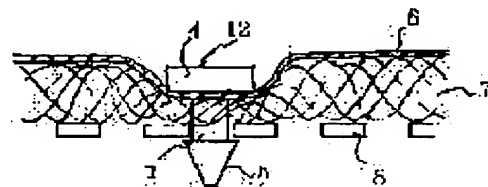
FUKUTANI MASAOKI

(54) ELECTROLYTIC CELL AND FIXED PIN USED FOR THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate assembling and disassembling work and to prevent the slippage of each part, the damage and the degradation of a solid electrolyte membrane by penetrating a freely detachable flexible electrode B and an elastic mat in contact with the electrode B from the contact surface side of the electrode B with the solid electrolyte membrane to engage and fix with a porous collector plate.

SOLUTION: The flexible electrode 6 and a metal made elastic mat 7 are provided respectively on the front surface and the rear surface of a cathode section frame. The flexible electrode 6 and the elastic mat 7 are fixed to a hole part of the porous cathode collector plate 8 with a fixing pin penetrating from the front surface in contact with the ion exchange membrane. An enlarged head part of the fixing pin 12 has an action to press the flexible cathode 6 and the tip part is engaged with the hole of the porous cathode collector plate 8 through the neck part and is composed of a conical structure having a shoulder for preventing slip out. The fixing pin 12 is preferably a synthetic resin such as Teflon(R) excellent in chemical resistance and a metal having durability against an electrode section inside liquid is also used and it is generally preferable to use plural pieces on the peripheral part of the electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178781

(P2000-178781A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 5 B 9/08		C 2 5 B 9/00	L 4 K 0 2 1
9/02	3 0 2	9/02	3 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-351136

(22) 出願日 平成10年12月10日 (1998.12.10)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 青木 健二

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72) 発明者 森脇 亨

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72) 発明者 福谷 正明

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解槽及びそれに用いる固定ピン

(57) 【要約】

【課題】電極の一方は固定された剛体電極 (A) ,他方は着脱可能な可撓性の柔軟電極 (B) よりなる固体電解質膜電解槽における該柔軟電極の電解槽への固定方法に関する。

【解決手段】柔軟電極及び (又は) 弾性マットを貫通し、裏面の多孔体集電板の孔に係合するピンで固定する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電極の一方は固定された剛体電極（A）、他方は着脱可能な可撓性の柔軟電極（B）よりなる固体電解質膜電解槽において、（B）電極は多孔体集電板との間に存在する弾性マットにより、固体電解質膜と共に（A）電極に押し付けられる構造であって、該（B）電極及び弾性マットは、（B）電極の固体電解質膜との接触面側から、該（B）電極及び弾性マットを貫通して、多孔体集電板の孔部に係合するピンで固定されていることを特徴とする電解槽。

【請求項2】頭部が拡大しており、頸部を介して、抜脱防止用の肩部を形成するほぼ錐形の先端部よりなることを特徴とする請求項1における可撓性の柔軟電極（B）の固定用ピン

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解槽、例えば、アルカリ金属塩水溶液の電解、水の電解或いは燃料電池などに用いられる電解槽、特にイオン交換膜などを隔膜とし、その両面に陽極及び陰極をそれぞれ接触させた形状の電解槽等に係わる。

【0002】

【従来の技術】固体電解質膜たとえばイオン交換膜を隔膜として用いて陽極室と陰極室とに区画し、それぞれの室に陽極及び陰極を存在させた電解槽を用いて、アルカリ金属塩、たとえば塩化ナトリウム、塩化カリウムなどの水溶液を電解し、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムと共に塩素などを回収する方法、或いは次亜塩素酸アルカリ等を得る方法、水を電解して、水素や酸素を得る方法、更には燃料電池として、エネルギーを回収する方法等が知られている。

【0003】かかる電解槽として、陽・陰両電極間で固体電解質膜、例えばイオン交換膜を挟持する構造の電解槽がある。

【0004】この種の電解槽では、電極間距離が実質的にゼロとなるため、電解液の電気抵抗による電気ロス分が省略されるため、優れた構造といえることができる。

【0005】しかしながら、一般に有機物で構成されるイオン交換膜などの固体電解質膜が金属である電極間に挟持されるため、電解槽運転時の振動や、電解槽の組立て作業時のミスなどにより、電極により、固体電解質膜を損傷することがある。

【0006】また、工業的に用いられる大型の電解槽において、陽・陰両電極を平坦で且つ平行に設置することも相当に困難である。

【0007】そのため、一方の電極を可撓性で柔軟な多孔板とし、該電極を更に伝導性で弾力のあるマット状物で押圧し、固体電解質膜を介して他方の電極面へ柔らかく押し付ける構造などが提案されている。

【0008】例えば、特公昭63-53272号公報に

よれば、イオン交換膜の表面に電気触媒粒子からなる物質を結合することにより得られた電極層一膜組立体と、前記組立体の一方の電極層側に設けられた比較的剛性の粗目スクリーンと前記組立体の他方の電極層側に設けられ且つ圧縮時の1.5倍以上の体積を有する弾力的圧縮性マットとを、内側にリブまたは突起を有するカソード端板と内側にリブまたは突起を有するアノード端板との間において圧縮することによって構成され、前記弾性圧縮マットは、金属ワイヤーからなる一連の螺旋状コイルの織物であるアルカリ金属塩化物水溶液の電解槽及びイオン交換膜と前記イオン交換膜の一方の表面に設けられて一方の電極として使用される比較的剛性の粗目スクリーンと前記イオン交換膜の他方の表面に設けられて他方の電極として使用される可撓性あるいは柔軟性の薄いスクリーンと前記薄いスクリーンの外表面に設けられ且つ圧縮時の1.5倍以上の体積を有する弾力的圧縮性マットとを内側にリブまたは突起を有するカソード端板と内側にリブまたは突起を有するアノード端板との間において圧縮することによって構成され、前記弾性圧縮マットは、金属ワイヤーからなる一連の螺旋状コイルの織物であるアルカリ金属塩化物水溶液の電解槽が提案されている。更に実用性を高めた電解槽として、特公平5-34434号公報には、陽イオン交換膜で区分された陽極室と陰極室とよりなり、陽極室には陽極が、陰極室には陰極が各々存在する構造よりなり、該陽極及び陰極のうち、少なくとも一方の電極は、0.3mm以下の厚みであり、1ヶ所の孔の面積が0.05mm²～1.0mm²の多数の孔を有し、且つ開孔率が20%以上の多孔体電極面が直径0.1～1mmのワイヤーの集合体よりなり空隙率30%以上の集電体によって裏打ちされているイオン交換膜法アルカリ金属塩電解の電解槽が提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記の如く、固体電解質膜を陽・陰両電極間で挟持する構造の電解槽における共通の構造は、少なくとも一方の電極を可撓性で柔軟な多孔板とし、その裏側に弾性のある集電体、一般にマット状物を圧縮状態として配し、その反発弾性により、固体電解質膜を押し付けることにより該電極と弾性マットとの電気伝導性を保つと共に、該固体電解質膜及び（又は）弾性マットの存在位置が変化しないように保持している。

【0010】大型電解槽にあっては、可成の重量物である電解槽本体を組立てる場合に、イオン交換膜等の固体電解質膜、柔軟な電極及び弾性マットを重ね合わせて電極室間に挟み込むことは、容易ではなく、しばしばずれを生じ、組なおしを行わねばならなくなる。また電解槽運転時においても、固体電解質膜は、電解槽周辺部等で強く挟持され固定されるが、柔軟電極及び弾性マットは、単に弾性マットの弾力による押圧で圧着固定されて

いるだけであるため、電解槽運転時の内圧変動等に基づく振動などで位置がズレることもままあったのである。

【0011】また、弾性マットや柔軟な電極を、電解槽枠特に背面隔壁や該背面隔壁に固定された集電多孔体に部分的に溶接等で固着させる方法も考えられるが、電極の取り替や弾性マットの補修時に固定部分を着脱するのに多くの手間を要する難点がある。

【0012】そこで、本発明者らは、柔軟電極及び（又は）弾性マットを着脱自在に固定するという新規な発想の基に種々検討を行い、本発明を完成した。

【0013】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は、電極の一方は固定された剛体電極（Ａ）、他方は着脱可能な可撓性の柔軟電極（Ｂ）とよくなる固体電解質膜電解槽において、（Ｂ）電極は多孔体集電板との間に存在する弾性マットにより、固体電解質膜と共に（Ａ）電極に押し付けられる構造であって、該（Ｂ）電極及び弾性マットは（Ｂ）電極の固体電解質膜との接触面側から、該

（Ｂ）電極及び弾性マットを貫通して、多孔体集電板の孔部に係合するピンで固定されていることを特徴とする電解槽である。

【0014】更に、本発明は、該電解槽に用いられる固定用ピンであって、頭部が拡大しており、頸部を介して、抜脱防止用の肩部を形成する、ほぼ錐形の先端部よりなるピンを提案するものである。

【0015】即ち、本発明の特徴の一つは、柔軟電極及び（又は）弾性マットを複数本のピンを用いて、弾性マット裏面の多孔性集電板に着脱自在に固定した電解槽にあり、他はそれに用いる固定用ピンにある。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明を具体的に説明するが、説明の便宜上、ハロゲン化アルカリ金属塩、例えば、塩化ナトリウム等の水溶液の電解を例として、本発明の電解槽を説明する。

【0017】図１は本発明の電解槽を説明するための概念図である。１は陽極室枠で、２は陽極室背面隔壁である。３は陽極伝導リブで、４は陽極である。ハロゲン化アルカリ金属塩水溶液の電解、例えば塩化ナトリウムの電解にあっては、陽極で塩素を発生するため、通常チタンなど耐塩素性材料で構成するか又は陽極室内がライニングされている。陽極リブや陽極もチタン材である。陽極は比較的剛性の高い多孔板、例えばエキスパンドメタル、バンチドメタル剛性を持つ太い金属線で構成された金網、金属棒を格子状に接続したものなどで、一つの孔の大きさは２～１００mm²、好ましくは２～３０mm²

の孔が多数存在する。開孔率は２０％以上の多孔板である。また陽極には、白金酸化物や白金族金属酸化物と同期律表第４族乃至第８族金属酸化物との混合物等の陽極活物質がコートされている。５は、陽イオン交換膜である。通常ナフィオン（商品名）などパーフルオロア

ルキルエーテルを骨格とし、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基又はそれらの混合基などのイオン交換基を有する。６は可撓性で柔軟な陰極であり、通常軟鋼やニッケルの多孔板、即ち、バンチドメタルやメッシュ（金網）であり、場合によっては陰極活物質として、例えば含硫黄ニッケルメッキや、ニッケルと周期律表第６族又は第８族金属（ニッケルを除く）との合金メッキが施されている。７は弾性マットであり、軟鋼又はニッケルのワイヤの集合体、特にコイル状物を相互に絡ませた構造や、織物（又は編物）にクリンプを施したものや更にヘリボーン加工を施し、弾力を付与したマット状物である。通常は電解槽が組み上がった状態で、該弾性マットは３０～７０％の体積に圧縮されており、それによりイオン交換膜及び柔軟な陰極を陽極側に押し付ける働きをする。このときの押圧は一般に２００g/cm²以下、好ましくは３０～５０g/cm²程度である。８は陰極集電板で、一般に剛性のある多孔板、例えばエキスパンドメタル、バンチドメタル、剛性のある金属線の織物又は金属棒を適当な間隔で平行に並べたスタレ状物等である。９は陰極リブであり、陰極室枠１０の背面隔壁１１に電氣的に接続されると共に、陰極集電板を機械的に固定している。

【0018】以上の説明では陽極を剛体電極とし、陰極を柔軟電極として説明したが、陰極と陽極とを逆にする構造も可能である。

【0019】以上の如き、本発明の電解槽において、図２に示す如く、陰極室枠１０の前面に柔軟陰極６が存在し、該陰極の裏には弾性マットが存在する（図２には示されていない）。これら柔軟陰極及び弾性マットは、前面（固体電解質膜即ちイオン交換膜と接触する側）から貫通して固定用ピン１２で固定されている。図３は、固定用ピン１２が柔軟陰極６及び弾性マット７を貫通して陰極集電板の孔部に係合され、柔軟陰極及び弾性マットを固定しているところを示す側面概念図である。固定用ピンは、頭部が拡大して柔軟陰極を押さえる作用を有し、頸部を介して、多孔体陰極集電板の孔に係合することが可能な抜脱防止のための肩部を有するほぼ錐形の先端部よりなるものであれば、その形状は特に限定されないが、一般に図４に示す如き形状が好ましい。図４中

（ａ）は、一般的な固定用ピンの斜視図であり、その側面図が（ｂ）である。また（ｃ）は固定用ピンの別の態様の例を示す側面図である。

【0020】図４（ａ）について固定用ピンを更に説明すると、イは拡大された頭部であり、柔軟陰極を構成する金網等を、該拡大部で押さえ込む役割をはたす。ロは頸部であり、図３に示した如く、柔軟陰極及び弾性マットを貫通している部分である。ハは先端部であり、柔軟陰極及び弾性マットを貫通させて固定用ピンを突き刺すときに貫通し易いように先端を細くした錐形である。図４（ａ）では円錐形として示してあるが、角錐であっ

ても同様に使用可能である。該先端部は、頸部との接合部付近に抜脱防止用の肩部を有する。この肩部で、多孔体陰極集電板の孔の縁に係止されるのである。従って固定用ピンの肩部の直径（円形の場合）は、陰極集電板の孔に丁度はまる程度のものが好ましい。特に固定用ピンをテフロン等の合成樹脂で構成するときは、該孔径よりやや大き目とすることにより、樹脂の柔軟性により多少変形して、陰極集電板の孔を容易に貫通し、その後形状が回復することによって、肩部が集電板の裏面で、孔の縁に係合しストッパーとなる。しかし人力等のより大きな力で引き抜くことは可能である。

【0021】なお、図4(c)は先端部に切り込みを入れた構造であり、突き差すときは、先端がすばみ、肩部の直径が小さくなり陰極集電板の孔を通過した後に復元し肩がストッパーの役を果たす。従ってこの形状の場合には金属製の固定用ピンなどに採用するのが好ましい。

【0022】また、固定用ピンの材質は、当然使用される電極室内液に耐え得るものでなければならない。一般にテフロンの如き耐薬品性の大きい合成樹脂が好ましいが、電極室内液に応じて、耐久性のある金属であってもよい。

【0023】固定用ピンは、その目的から、明らかなように柔軟電極及び（又は）弾性マットを、その裏面の集電板に固定するためのものであるから、その目的に応じて複数本使用されるが、該ピンで固定する位置や本数は適宜決定すればよい。一般に電極の周辺部に用いるのが好ましい場合が多い。

【0024】以下に比較例により本発明を具体的に説明する。

【0025】

【比較例及び実施例】比較例1

電極室が図1に示す構造にある電解槽を用いて、塩化ナトリウム水溶液の電解を行った。通電部となる室枠の中空部は、縦116cm、横238cmの大きさで、電極室の厚みは4.4cmであった。使用する陽極は厚さ1mmのチタン製のバンチドメタルに活性物質を被覆したものをを用いた。柔軟陰極については、線径0.15mm、開孔率68%、孔の面積0.49mm²のニッケルにNi₃Sn₂の合金メッキしたものを使用した。弾性マットとしては、ニッケル製の線径0.08mm、本数4本のメリヤス編金網を2枚重ねてクリンプしたもので高さ約9mmを用いた。集電板としては、エキスパンドメタルの1t×4.5₈×10.1₄×1.2₅を使用した。柔軟陰極及び弾性マットの集電板への固定方法は、スポット溶接とし、4隅及び上辺は中間に等間隔で11ヶ所、両側中央に各1ヶ所、下辺は等間隔で3ヶ所固定した。イオン交換膜は、ナフィオンN-962（デュボン

社製）を用いた。

【0026】以上の構造の電解槽で約4年間運転後、弾性マット取替のため、電解槽を解体したところ、一部スポット溶接が外れた箇所で、イオン交換膜に割れが発生していた。又、柔軟陰極を取外す際、溶接部が破損し、再使用出来なかった。

【0027】比較例2

電解槽の構造、比較例1と同じであるが、柔軟陰極及び弾性マットの集電板への固定方法は、線径0.2mmのNi線を用いて縛りつけた。取付けは、比較例1と比較して、Ni線先端部の処理と固定に時間を要し、電解槽を長期間停止しなければならなかった。以上の構造の電解槽で運転を開始したが、Ni線の先端部でイオン交換膜に孔が開き、電解槽を停止した。

【0028】実施例1

電解槽の構造は、比較例1と同じであるが、柔軟陰極及び弾性マットの集電板への固定方法は、図4(a)の形状のテフロン製のピンで頭部径8mm、厚みが1mm、頸部の径2mm、抜脱防止用の肩部の径は2.4mm、全長8mmを使用した。柔軟陰極及び弾性マットの集電板への固定時間は、比較例1と変わらず又器具を使用しないため作業性が楽であった。以上の構造の電解槽で約4年間運転後、電解槽を解体したが、解体時のピンの外れも無く、柔軟陰極を取外す際も、ピンの取外しが簡単であり、柔軟陰極を傷つける事無く取外せた。

【0029】

【発明の効果】本発明によると、特に大型の電解槽において組立、解体作業が極めて容易となるばかりでなく、電解槽運転時における電極や、弾性マットのズレや、それにより引き起こされる固体電解質膜、例えばイオン交換膜の破損、劣化を防止することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電解槽の一例を示す概念図

【図2】 本発明の固定用ピンを用いる態様を示す電極室の概念図

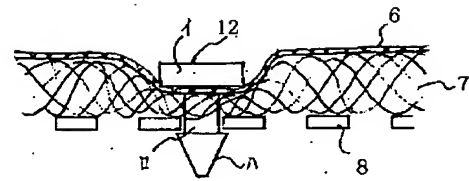
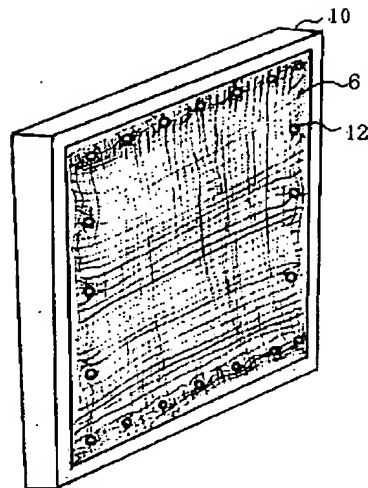
【図3】 本発明の固定用ピンを用いる説明図

【図4】 本発明の固定用ピンの例を示す図

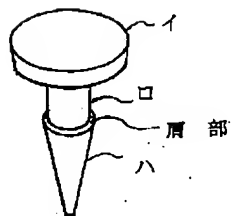
【符号の説明】

- 1は 陽極室枠
- 2は 背面隔壁
- 4は 陽極
- 5は 陽イオン交換膜
- 6は 柔軟陰極
- 7は 弾性マット
- 8は 陰極集電板
- 10は 背面壁
- 11は 陰極室枠

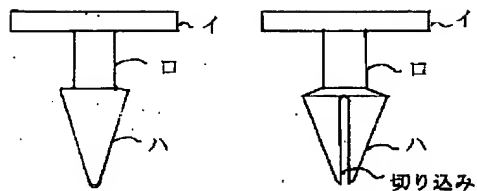
【図 3】



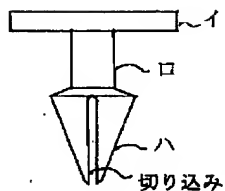
☒ 4



(a)



(b)



(c)

Fターム(参考) 4K021 AA03 AB01 AB07 BA03 CA02
DB13 DB31 DB50 DB53 EA03
EA05